

Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolether

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen und betrifft ein Verfahren zur Herstellung spezieller Verbindungen mit verbesserter Farbqualität und vermindertem Anteil an Nebenprodukten.

Stand der Technik

Die Herstellung von Alkoxylierungsprodukten der Fettsäurealkanolamide ist seit langem bekannt und wird beispielsweise in dem Übersichtsartikel von Großmann [**Fette, Seifen, Anstrichmittel**, 74(1), 58 (1972)] ausführlich behandelt. Üblicherweise erfolgt die Umsetzung der Alkanolamide, vorzugsweise der Monoalkanolamide, mit Ethylen- oder Propylenoxid in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, wie beispielsweise tertiären Aminen [vgl. **EP 0557462 B1**, Berol Nobel)]. Von Nachteil ist jedoch, dass die Umsetzungsprodukte in der Regel stark verfärbt sind und mitunter hohe Gehalte an unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere an Dioxan enthalten. Beide Faktoren limitieren den Einsatz der Produkte insbesondere für kosmetische Anwendungen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkanolamiden zur Verfügung zu stellen, das die oben geschilderten Nachteile zuverlässig vermeidet. Insbesondere sollten die Produkte über eine hohe Farbqualität und einen niedrigen Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten, speziell an Dioxan aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolethern durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Fettsäurealkanolamide in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, welches sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln durchführt und die auf diesem Wege erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend einer Wasserdampfbehandlung unter alkalischen Bedingungen unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Kombination einer Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln mit einer Wasserdampfnachbehandlung unter alkalischen Bedingungen alkoxylierte Fettsäurealkanolamide liefert, die sowohl besonders hellfarbig als auch arm an unerwünschten Nebenprodukten sind. Nicht zu erwarten war insbesondere das Erfordernis einer Dämpfung bei hohen pH-Werten, da üblicherweise Wasserdampfbehandlungen von wässrigen Tensiden im neutralen Bereich durchgeführt werden. Im Gegensatz zu dieser Erfahrung wurde beobachtet, dass die Dämpfung bei pH = 6 bis 7 zu einer signifikanten Farbverschlechterung führt.

Fettsäurealkanolamide

Die Auswahl der eingesetzten Fettsäurealkanolamide, bei denen es sich um Kondensationsprodukten von technischen Fettsäuren mit Mono- oder Dialkanolaminen handelt, ist an sich unkritisch. Typischer Weise gelangen als Edukte solche Fettsäurealkanolamide zum Einsatz, die der Formel (I) folgen,



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^2 für eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht. Typische Beispiele sind die Kondensationsprodukte von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Petroselinensäure, Elaeostearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Ricinolsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucaäsure sowie deren technische Gemische, insbesondere Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Palmfettsäure und Talgfettsäure mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin und Dipropanolamin sowie deren Gemischen. Vorzugsweise werden Kondensationsprodukte von Kokos- oder Talgfettsäuren mit Monoethanolamin eingesetzt.

Alkylenoxide

Als Alkylenoxide kommen Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische in Frage, wobei die Anlagerung blockweise oder randomisiert erfolgen kann. Üblicherweise werden die Fettsäurealkanolamide und die Alkylenoxide im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 25, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 10 eingesetzt.

Alkalische Katalysatoren

Als alkalische Katalysatoren eignen sich neben den Alkalihydroxiden und -carbonaten, vor allem auch Alkoholate, insbesondere Natriummethylat, Natriummethylat oder Kalium-tert.butylat. Wie schon eingangs erwähnt, kommen für diesen Zweck auch tertiäre Amine in Frage. Typischerweise beträgt die Einsatzmenge der alkalischen Katalysatoren 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe.

Reduktionsmittel

Als Reduktionsmittel kommen die Stoffe in Frage, die unter dieser Bezeichnung bekannt sind, beispielsweise Borhydride, insbesondere Natriumborhydrid, sowie hypophosphorige Säure oder deren Alkalisalze in Betracht. Die Einsatzmenge beträgt in der Regel von 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe.

Alkoxylierung

Die Alkoxylierung der Fettsäurealkanolamide kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. In der Regel benutzt man Rührautoklaven, die durch abwechselndes Ausheizen, Evakuieren und Stickstoffaufgabe von anhaftenden Wasserspuren sowie Luftsauerstoff befreit werden. Die Amide werden zusammen mit dem Katalysator und dem Reduktionsmittel vorgelegt und auf eine Temperatur vorzugsweise von 80 bis 150 °C, bevorzugt von 110 bis 140 °C aufgeheizt. Das Alkylenoxid wird anschließend portionsweise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 bar aufgepresst, wobei es sich empfiehlt, nach Beendigung der Zugabe noch eine ein- bis zweistündige Nachreaktionszeit anzuschließen, wobei das Temperaturniveau allmählich gesenkt werden kann. Die Reaktionsprodukte zeigen nach der Alkoxylierung typischerweise eine Gardner-Farbzahl von 3 bis 4.

Wasserdampfbehandlung

Nach Abkühlung und Entspannung des Ansatzes werden die rohen Reaktionsprodukte einer Wasserdampfbehandlung unterworfen, bei der es entscheidend ist, dass zuvor ein alkalischer pH-Wert, vorzugsweise pH = 9 bis 12 eingestellt wird. Dies geschieht beispielsweise durch Zugabe einer wässrigen Alkalibase. Anschließend wird bei 100 bis 120 °C und unter ständigem Rühren solange Wasserdampf durch den Ansatz geleitet, bis etwa 10 bis 25 Gew.-% der eingesetzten Dampfmenge als Kondensat anfällt. Dies entspricht typisch einer Behandlung über einen Zeitraum von ca. 60 min. Danach wird das Alkoxylierungsprodukt getrocknet, das

typischerweise nunmehr eine Gardner-Farbzahl von unter 2 und einen Dioxangehalt von weniger als 1 ppm aufweist.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

In einem 5-l-Rührautoklaven wurden 2929,3 g (entsprechend 11,75 Mol) eines C₈-C₁₈-Kokosfettsäuremonoethanolamids zusammen mit 25 g (entsprechend 0,85 Gew.-% - bezogen auf die Ausgangsverbindung) einer 30 Gew.-%igen methanolischen Lösung von Natrium-methylat und 5,0 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Hypophosphorsäure (entsprechend 0,17 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsverbindung) vorgelegt. Der Behälter wurde 30 min bei 80 °C evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Anschließend wurde die Mischung auf 110 °C erhitzt und bei einem Druck von bis zu 5 bar portionsweise 2068,0 g (entsprechend 47 Mol) Ethylenoxid aufgepresst. Die Reaktionszeit betrug 90 min; anschließend wurde 60 min bei 110 °C und 30 min bei 80 °C nachgerührt. Nach dem Abkühlen und entspannen wurde das ethoxylierte Fettsäuremonoethanolamid als klare Flüssigkeit (Farbzahl nach Gardner 3,5; Hydroxylzahl 168) erhalten.

Vergleichsbeispiel V1

Herstellung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch auf die Mitverwendung von Hypophosphorsäure verzichtet. Das resultierende ethoxylierte Fettsäuremonoethanolamid zeigte eine Farbzahl nach Gardner von 3,9 und eine Hydroxylzahl von 164.

Beispiel 2

Dämpfung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

1000 g des nach Beispiel 1 hergestellten Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO wurden mit Hilfe von wässriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von ca. 11 eingestellt und in einer 5-l-Rührapparatur vorgelegt. Bei 120 °C wurde solange unter Rühren Wasserdampf durch das Ethoxylat geleitet, bis – bezogen auf den Einsatzstoff – 20 Gew.-% Wasser kondensiert waren (dauerte 60 Minuten). Anschließend wurde das Produkt bei 120 °C und 30 mbar getrocknet. Das Endprodukt besaß eine Gardner-Farbzahl von 1,1 und einen Dioxangehalt unter 1 ppm.

Vergleichsbeispiel V2

Dämpfung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

1000 g des nach Beispiel 1 hergestellten Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO wurden auf einen neutralen pH-Wert von 6,5 eingestellt und in einer 5-l-Rührapparatur vorgelegt. Bei 120 °C wurde solange unter Rühren Wasserdampf durch das Ethoxylat geleitet, bis – bezogen auf den Einsatzstoff – 20 Gew.-% Wasser kondensiert waren (dauerte 60 Minuten). Anschließend wurde das Produkt bei 120 °C und 30 mbar getrocknet. Das Endprodukt besaß eine Gardner-Farbzahl von 6,5 und einen Dioxangehalt unter 1 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolthern durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Fettsäurealkanolamide in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln durchführt und die auf diesem Wege erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend einer Wasserdampfbehandlung unter alkalischen Bedingungen unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Fettsäurealkanolamide der Formel (I) einsetzt,



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^2 für eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Fettsäurealkanolamide und die Alkylenoxide im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 25 einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die alkalischen Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe – einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Reduktionsmittel Natriumborhydrid, hypophosphorige Säure oder deren Alkalisalze einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Reduktionsmittel in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe – einsetzt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkoxylierung bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150 °C durchführt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkoxylierung bei Drücken im Bereich von 1 bis 10 bar durchführt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Wasserdampfbehandlung bei einem pH-Wert von 9 bis 12 durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C231/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A,P | EP 1 319 647 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 18 June 2003 (2003-06-18) examples 1,2 | 1-9 |
| A | WO 92 08690 A (BEROL NOBEL AB) 29 May 1992 (1992-05-29) cited in the application examples 1-5 | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2004

Date of mailing of the international search report

21/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cooper, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13977

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|--|---------------------|
| EP 1319647 | A | 18-06-2003 | DE | 10161351 A1 | | 26-06-2003 |
| | | | EP | 1319647 A1 | | 18-06-2003 |
| <hr/> | | | | | | |
| WO 9208690 | A | 29-05-1992 | SE | 469332 B | | 21-06-1993 |
| | | | CA | 2095431 A1 | | 13-05-1992 |
| | | | DE | 69112077 D1 | | 14-09-1995 |
| | | | DE | 69112077 T2 | | 11-01-1996 |
| | | | EP | 0557462 A1 | | 01-09-1993 |
| | | | JP | 6501480 T | | 17-02-1994 |
| | | | SE | 9003596 A | | 13-05-1992 |
| | | | WO | 9208690 A1 | | 29-05-1992 |
| <hr/> | | | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13977

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C231/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| A, P | EP 1 319 647 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 18. Juni 2003 (2003-06-18) Beispiele 1,2 | 1-9 |
| A | WO 92 08690 A (BEROL NOBEL AB) 29. Mai 1992 (1992-05-29) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-5 | 1-9 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Cooper, S

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/13977

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| EP 1319647 | A | 18-06-2003 | DE | 10161351 A1 | 26-06-2003 |
| | | | EP | 1319647 A1 | 18-06-2003 |
| WO 9208690 | A | 29-05-1992 | SE | 469332 B | 21-06-1993 |
| | | | CA | 2095431 A1 | 13-05-1992 |
| | | | DE | 69112077 D1 | 14-09-1995 |
| | | | DE | 69112077 T2 | 11-01-1996 |
| | | | EP | 0557462 A1 | 01-09-1993 |
| | | | JP | 6501480 T | 17-02-1994 |
| | | | SE | 9003596 A | 13-05-1992 |
| | | | WO | 9208690 A1 | 29-05-1992 |